

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 août 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/071047 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C10G 67/04, 47/00, B01J 23/00

(30) Données relatives à la priorité :
0315212 23 décembre 2003 (23.12.2003) FR

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/003210

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international :
13 décembre 2004 (13.12.2004)

(72) Inventeurs; et

(25) Langue de dépôt : français

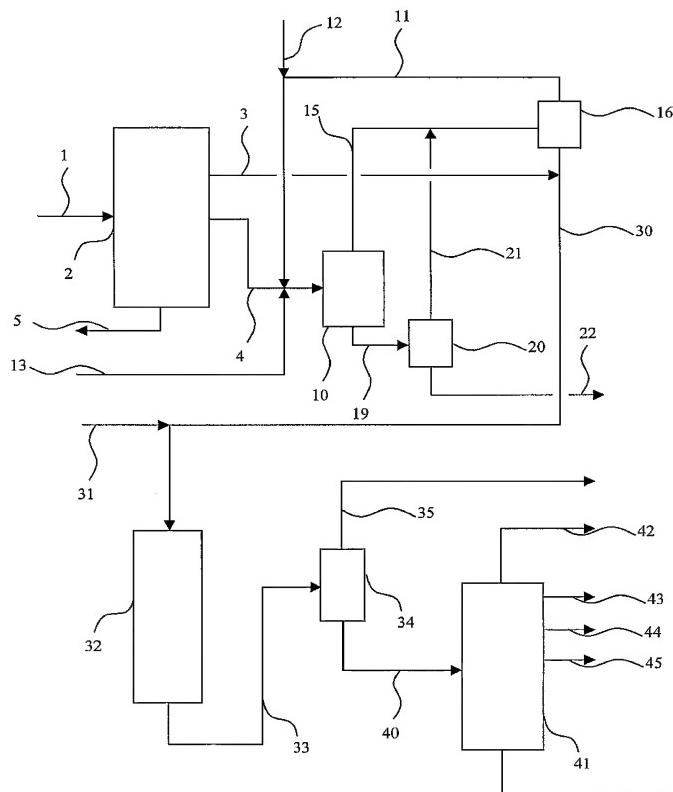
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : GUERET, Christophe [FR/FR]; 43, Grande rue de la Plaine, F-69560 St Romain en Gal (FR). HUGYCHE, Raphaël [FR/FR]; 57, Cours Franklin Roosevelt, F-69006 Lyon (FR). DULOT, Hugues [FR/FR]; 309, allée des Dragons, F-91000 Evry

(26) Langue de publication : français

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR TREATING A HYDROCARBON FEEDSTOCK INCLUDING RESIN REMOVAL

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE CHARGE HYDROCARBONEE INCLUANT UN ENLEVEMENT DES RESINES



(57) Abstract: The invention relates to a method for treating a hydrocarbon feedstock whose at least 80 % of compounds have a boiling point equal or higher than 340 °C. Said method also involves resin removal and consists in transferring said feedstock for a fractionating stage for recovering at least one heavy fraction and at least one light fraction, in transferring at least one part of the heavy fraction for extracting stage for extracting resins contained in said heavy fraction and recovering a purified fraction, in producing a mixture containing at least one part of the purified fraction obtainable at the extracting stage and at least one light fraction obtainable at the fractionating stage and in transferring the thus obtained mixture for to a cracking stage.

(57) Abrégé : L'invention porte sur un procédé de traitement, incluant un enlèvement des résines, d'une charge hydrocarbonée dont au moins 80% des composés ont un point d'ébullition supérieur ou égal à 340°C, dans lequel : - on envoie la charge dans une étape de fractionnement lors de laquelle on récupère au moins une fraction lourde et au moins une fraction légère, - on envoie une partie au moins de la fraction lourde dans une étape d'extraction lors de laquelle on extrait des résines contenues dans ladite fraction lourde et on récupère une fraction purifiée, - on réalise un mélange comportant au moins une partie de la fraction purifiée obtenu à l'étape d'extraction et au moins une fraction légère obtenue à l'étape de fractionnement, et - on envoie

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/071047 A1



(FR). EUZEN, Patrick [—/FR]; 40 bis, avenue de Suffren, F-75015 Paris (FR).

(74) **Mandataire :** ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) **États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE CHARGE HYDROCARBONEE INCLUANT UN ENLEVEMENT DES RESINES

La présente invention se rapporte au domaine technique du craquage des charges d'hydrocarbures. En particulier, l'invention concerne un procédé dans lequel on élimine les résines d'une charge comportant des hydrocarbures préalablement au craquage de cette charge.

La demande de brevet internationale WO 99/67345 décrit une méthode pour produire des carburants plus propres dans laquelle des composés polaires naturels sont préalablement éliminés d'une fraction pétrolière d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition compris entre 110 et 560 °C, ce qui permet d'améliorer l'efficacité des traitements catalytiques destinés à produire lesdits carburants. Cette demande de brevet décrit, plus particulièrement, que cette élimination des composés polaires naturels est réalisée par adsorption/désorption ou par extraction au solvant.

Dans ce type de méthode, l'élimination des polluants est généralement réalisée sur l'ensemble de la charge d'hydrocarbures devant subir un traitement catalytique. Ceci implique un dimensionnement adaptée des moyens d'extraction de ces polluants en fonction du débit de la charge. De plus, les moyens d'extraction mis en œuvre doivent être dimensionnés en fonction de la concentration et de la nature de ces polluants.

Le brevet américain US 4,454,023 décrit un procédé pour améliorer la fluidité d'un hydrocarbure lourd et visqueux incluant une viscoréduction, une distillation et une extraction au solvant. Ce brevet ne fait pas référence à une quelconque étape de craquage. De plus, la fraction envoyée à l'étape d'extraction au solvant correspond à la fraction la plus lourde de la distillation.

Il a été trouvé que la mise en œuvre d'une étape d'extraction dans laquelle on extrait sélectivement les résines, et ceci sur une fraction spécifique d'une charge comportant un distillat sous vide, conduit à une réduction significative du montant des investissements et des coûts opératoires du procédé d'élimination des résines et

de craquage de ladite charge tout en permettant de maintenir un bon niveau de performances du craquage de ladite charge. Ce niveau de performance du craquage peut s'apprécier en termes d'allongement de la durée de cycle du catalyseur mise en œuvre ou de conditions opératoires plus économiques, par exemple une réduction de pression.

La présente invention a donc pour objet un procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée dont au moins 80% des composés ont un point d'ébullition supérieur ou égal à 340°C, procédé dans lequel :

- a) on envoie la charge dans une étape de fractionnement lors de laquelle on récupère :
 - au moins une fraction lourde comportant au moins 90% en poids de composés bouillant au-dessus de 450°C et au-dessous de 700°C,
 - et au moins une fraction légère bouillant en-dessous de la (les) fraction(s) lourde(s),
 - un résidu bouillant en-dessus de la (les) fraction(s) lourde(s),
- b) on envoie au moins une partie de la fraction lourde dans une étape d'extraction lors de laquelle on extrait au moins une partie des résines contenues dans ladite fraction lourde et on récupère une fraction purifiée,
- c) on réalise un mélange comportant au moins une partie de la fraction purifiée obtenu à l'étape d'extraction et au moins une fraction légère obtenue à l'étape de fractionnement, et
- d) on envoie le mélange ainsi obtenu dans une étape de craquage..

La charge d'hydrocarbures de l'invention est telle que au moins 80 % des composés ont un point d'ébullition supérieur ou égal à 340°C, de préférence supérieur à 350°C.

La charge d'hydrocarbures contient généralement plus de 30 % en poids, de préférence plus de 50 % en poids, de composés bouillant 340°C et 700°C.

La charge d'hydrocarbures peut être un résidu provenant d'une distillation directe (atmosphérique), d'un procédé de conversion tel que la cokéfaction, d'un procédé d'hydroconversion en lit fixe tel que le procédé HYVAHL ou d'un procédé en lit bouillonnant tel que le procédé H-Oil. La charge d'hydrocarbures peut être formée par mélange des charges évoquées ci-dessus, et ceci dans n'importe quelle proportion.

L'invention se révèle particulièrement intéressante pour des charges d'hydrocarbures riches en impuretés telles que l'azote, les polyaromatiques ou présentant un Carbone Conradson ou une teneur en asphaltènes élevée. C'est par exemple le cas de résidu de brut lourd, ou de résidu ouest africain.

Selon un aspect de l'invention, une étape d'extraction est mise en œuvre sur au moins une partie d'une fraction lourde de la charge d'hydrocarbure. L'ensemble des fractions lourdes est généralement obtenu avec un rendement d'au moins 15 % en poids par rapport à la fraction 340-700°C de la charge d'hydrocarbures.

De préférence, la fraction lourde est obtenue avec un rendement d'au moins 20 % en poids, voire d'au moins 30 % en poids par rapport au distillat sous vide.

La fraction lourde peut comporter au moins 90 % en poids de composés bouillant au-dessous de 700°C et au-dessus de 480 °C, voire au-dessus de 500 °C.

Parallèlement à cette fraction lourde, on obtient, lors de l'étape de fractionnement, au moins une fraction légère qui, contrairement à ladite fraction lourde, ne fait pas l'objet d'une extraction. Au moins une fraction légère est obtenue avec un rendement d'au moins 5 % en poids par rapport à la fraction 340-700°C de la charge, de préférence au moins 20% ou au moins 50%.

De préférence, cette fraction légère comporte au moins 90 % en poids de composés bouillant au-dessous de 450°C, de préférence au-dessous de 480°C, de manière plus préférée au-dessous de 500°C.

De manière préférée, une seule fraction lourde est obtenue, et de manière préférée la totalité de cette fraction est traitée dans l'étape d'extraction.

Selon un autre aspect de l'invention, l'étape d'extraction est mise en œuvre pour extraire sélectivement des résines.

Ces résines sont généralement présentes dans la fraction 340°C-700°C de la charge d'hydrocarbures mis en œuvre dans le procédé de l'invention.

La teneur en résines dans la fraction 340°C-700°C de la charge peut aller de 3 à 15 % en poids.

La fraction lourde issue de la première étape de fractionnement peut, quant à elle, comporter une teneur en résines supérieure à 5 % en poids, voire supérieure à 10 % en poids, voire même supérieure à 15% en poids.

Dans le domaine du pétrole, le terme résine désigne généralement des constituants qui ont été élués sur des adsorbants solides par des solvants polaires. Ainsi, les résines sont généralement caractérisées par leur polarité plutôt que par leur nature chimique; d'où la mise en œuvre de méthodes de séparation pour les isoler.

Ces méthodes de séparation (telle que ASTM- D-4124) permettant d'isoler les résines peuvent être des méthodes de chromatographie liquide sur des coupes pétrolières de type distillat sous vide ou résidu, dans lesquelles :

- dans un premier temps, on mélange ces coupes avec un solvant tel que du n-heptane pour précipiter des asphaltènes et récupérer une portion soluble comportant les maltènes, et
- dans un deuxième temps, on isole les résines par élution de ladite portion soluble dans une colonne chromatographique contenant, par exemple, de l'alumine activée et du gel de silice à l'aide d'un solvant très polaire, tel qu'un mélange de méthylène chloride de toluène et de méthanol.

Les résines isolées par ces méthodes de caractérisation sont principalement constituées d'un mélange comportant des composés naphténo-aromatiques condensés, des composés contenant du soufre, de l'azote, de l'oxygène, et éventuellement des métaux tels que du nickel et du vanadium.

Il a été constaté qu'une étape d'extraction, dans laquelle on vise à extraire sélectivement les résines, permet d'améliorer l'activité et/ou la sélectivité des catalyseurs mis en œuvre dans les étapes ultérieures du procédé de l'invention. Ainsi, l'extraction sélective des résines définies ci-dessus permet d'améliorer singulièrement les performances de l'étape de craquage ultérieure du procédé de l'invention.

Lors de l'étape d'extraction, on extrait de la fraction lourde au moins 10 % en poids des résines contenues dans ladite fraction lourde (détermination quantitative par une méthode de séparation de type ASTM- D-4124).

De préférence, on extrait au moins 20 % en poids, de préférence au moins 40 % en poids, voire au moins 50 % en poids des résines contenues dans la fraction lourde.

Les résines extraites de la fraction lourde sont généralement des composés polaires. La polarité de ces résines peut être déterminée à partir de la relation qu'il existe entre, d'une part ladite polarité et, d'autre part, la structure naphténo-aromatique et la teneur en azote de ces résines. En effet, au moins 90% en poids, voire au moins 95% en poids de l'azote d'un distillat sous vide est généralement contenu dans les résines dudit distillat sous vide.

La structure naphténo-aromatique peut être déterminée par résonance magnétique nucléaire (RMN du C¹³ et ¹H, cf. ASTM D5292) . La teneur en azote peut, quant à elle, être mesurée par chimiluminescence (cf. ASTM D4629).

Une analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN du C¹³) montre que la structure moyenne des résines dans la fraction lourde peut être caractérisée par :

- un taux de carbone aromatique (CA) supérieur à 50 % en poids, voire supérieur à 60 % en poids,
- un taux de carbone aromatique quaternaire supérieur à 30 % en poids, voire supérieur à 35 % en poids,
- un taux de carbone aromatique quaternaire condensé supérieur à 10 % en poids, voire supérieur à 15 % en poids, et
- un indice de condensation supérieur à 2,3, voire supérieur à 2,6.

L'analyse par RMN du C¹³ des résines de la fraction 340°C-700°C de la charge montre que la structure moyenne de ces résines peut être caractérisée par :

- un taux de carbone aromatique (CA) inférieur à 50 % en poids,
- un taux de carbone aromatique quaternaire inférieur à 30 % en poids,
- un taux de carbone aromatique quaternaire condensé inférieur à 10 % en poids, et
- un indice de condensation inférieur à 2,3.

Une analyse par chimiluminescence de la teneur en azote montre que la teneur en azote des résines de la fraction lourde peut être 1,5 fois supérieure, voire 2 fois supérieure, voire même 2,5 fois supérieure à celle des résines de la charge.

La polarité des résines de cette fraction lourde du distillat sous vide est donc généralement supérieure à celle des résines de la charge.

L'extraction des résines de la fraction lourde permet généralement d'obtenir une fraction purifiée ayant une teneur en composés polyaromatiques comportant jusqu'à 5 cycles inférieure à 2 % en poids, de préférence inférieure à 1 % en poids. Cette teneur en polyaromatiques comportant jusqu'à 5 cycles de la fraction purifiée peut être mesurée par spectrométrie de masse Fischer (cf. Fischer I.P., Fischer P., Talanta, 21, 867-875(1974) et Bouquet M., Brument J., Fuel Science and Technology INTL, 8(9), 961-986 (1990)).

L'extraction des résines de la fraction lourde peut permettre également d'obtenir une fraction purifiée ayant une teneur en azote qui est réduite d'au moins

20 % en poids, de préférence de 30 % en poids, de manière plus préférée de 40 % en poids par rapport à la fraction lourde introduite dans l'étape d'extraction. Cette teneur en azote de la fraction purifiée peut être mesurée par chimiluminescence (cf. ASTM D4629).

L'étape d'extraction peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier. En particulier, cette étape d'extraction peut être réalisée par adsorption/désorption ou, de préférence par extraction au solvant.

Dans le cas préféré où l'étape d'extraction est réalisée par extraction au solvant, cette étape d'extraction comprend généralement une mise en contact de la fraction lourde avec un solvant à base d'hydrocarbures légers. Cette mise en contact peut être réalisée dans une zone d'extraction ou par simple mélange. La quantité de solvant, la température, la pression sont choisies de manière à permettre la formation de deux phases distinctes constituées d'une part par un mélange liquide comportant essentiellement du solvant et de l'huile dérésinée et, d'autre part, un mélange fluide comportant essentiellement du solvant et de l'huile résinique. Les phases ainsi formées peuvent ensuite séparées l'une de l'autre, par exemple par décantation. Le solvant de chaque phase peut être finalement éliminé par vaporisation afin de pouvoir être recyclé.

Cette étape d'extraction permet ainsi d'extraire une grande partie des composés résiniques de la charge traitée, ces composés ayant généralement des structures naphténo-aromatiques.

Le solvant utilisé lors de l'étape d'extraction est préférentiellement un solvant paraffinique. Ce solvant peut comporter essentiellement (ou être constitué de) des composés ayant de 3 à 7 atomes de carbone, préférentiellement de 3 à 5 atomes de carbone.

Le rendement en huile extraite et la qualité de l'huile dépendent de la nature du solvant mis en œuvre. Le rendement de l'huile dérésinée augmente généralement avec le nombre de carbone du solvant au détriment de la qualité de l'huile extraite.

L'étape d'extraction est généralement réalisée dans un mélangeur décanteur ou, de préférence dans une colonne d'extraction.

Les conditions opératoires de l'étape d'extraction peuvent être comparables à celles d'un procédé de désasphaltage. Le rapport volumique entre le solvant à base d'hydrocarbures légers sur la fraction lourde à extraire est habituellement compris entre 2 et 12, de préférence compris entre 3 et 5.

A titre d'exemple, lors de l'étape d'extraction, on introduit dans une colonne d'extraction un mélange préformé comportant la fraction lourde et une première fraction de solvant afin de réaliser la précipitation d'une phase résinique par décantation au fond de la colonne. Dans la zone de décantation, on introduit une seconde fraction de solvant. La décantation de la partie résinique est ensuite obtenue par lavage par du solvant pur à contre-courant de l'émulsion de la fraction résinique dans un mélange comportant essentiellement du solvant et de l'huile. Elle est favorisée par une augmentation du taux de solvant, c'est à dire par le remplacement de l'environnement comportant le solvant et l'huile par un environnement de solvant pur, et ceci à une température basse.

Par ailleurs, l'existence d'un gradient de température entre la tête et le fond de la colonne d'extraction permet généralement de créer un reflux interne ce qui a pour effet d'améliorer la séparation entre le milieu huileux et les résines. En effet, le mélange comportant essentiellement du solvant et de l'huile qui est chauffé en tête de la colonne d'extraction permet de précipiter une fraction résinique qui descend dans la colonne extraction. Le contre-courant ascendant de ce mélange a donc tendance à dissoudre, à plus faible température, les fractions résiniques les plus légères. La température dépend de la nature du solvant utilisé et se situe généralement entre 70 et 220°C.

Dans le cas d'une extraction au solvant dans une colonne d'extraction à l'aide d'un solvant qui est le propane, des conditions opératoires avantageuses pour l'extraction sont :

- un taux de solvant compris entre 2/1 et 12/1, préférentiellement entre 4/1 et 10/1,
- une température de la tête d'extracteur comprise entre 55 et 95 °C,
- une température du fond d'extracteur comprise entre 30 et 80 °C,
- une pression de l'extracteur comprise entre 300 et 400 MPa, à ajuster pour que tous les produits demeurent à l'état liquide, et
- un nombre d'étages théoriques compris entre 2 et 5.

Selon encore un autre aspect du procédé de l'invention, l'étape de craquage est mise en œuvre sur un mélange comportant la fraction purifiée obtenue lors de l'étape d'extraction avec au moins une fraction légère obtenue lors de l'étape de fractionnement.

De préférence, lors de l'étape de mélange du procédé de l'invention, on réalise un mélange qui comporte, en outre, des autres fractions qui peuvent être obtenues lors de l'étape de fractionnement, voire de l'ensemble de ces autres fractions.

Il a été constaté que la mise en œuvre de l'étape de craquage d'hydrocarbures sur un mélange pour lequel, d'une part seulement une fraction bien définie dudit mélange a été préalablement soumise à une étape d'extraction, et d'autre part pour lequel l'extraction de ladite fraction vise à extraire des composés bien précis, en l'occurrence des résines, ne pénalise en rien les performances de ce craquage, et au contraire permet de travailler à des températures plus basses en craquage.

En effet, on a constaté que l'extraction des résines sur la totalité de la charge, résidu excepté (c'est-à-dire l'ensemble des fractions lourdes et légères) produit un effluent qui se montre plus réfractaire au craquage que l'effluent selon l'invention, pour une teneur équivalente en résine dans la fraction 340°C-700°C de la charge.

A cet avantage technique, s'ajoute le fait que les équipements nécessaires à l'étape d'extraction des résines présente une taille réduite.

L'étape de craquage du procédé de l'invention peut comporter un craquage catalytique ou/et un hydrocraquage.

Les conditions spécifiques de l'étape d'extraction du procédé de l'invention sont telles que le mélange à l'entrée de l'étape de craquage présente un haut niveau de pureté autorisant un craquage catalytique performant.

Dans le cas où l'étape de craquage comporte un craquage catalytique, on craque au moins une partie du mélange par un craquage catalytique pour obtenir un effluent comprenant de l'essence, du gazole et un résidu. Ce craquage catalytique peut être un craquage en lit fluidisé, connu sous l'appellation anglo-saxonne de "fluid catalytic cracking" ou en abrégé FCC.

Dans le cas d'un craquage de type FCC, le procédé de l'invention permet d'obtenir à l'entrée de l'étape de craquage un effluent ayant une teneur réduite en Carbone Conradson et en azote propice à l'obtention d'une conversion élevée du mélange associé à l'obtention de rendement en essence et gazole élevés.

Dans le cas d'un craquage catalytique, au moins une partie du mélange peut être craquée catalytiquement dans des conditions bien connues des hommes du métier pour produire une fraction carburant, pouvant elle même comprendre une fraction essence et une fraction gazole, ainsi qu'une fraction de type "slurry". Cette fraction carburant est habituellement envoyée, au moins en partie, aux pools carburants. La fraction de type "slurry" peut être, quant à elle, envoyée, au moins en partie, au pool fuel lourd ou recyclée, au moins en partie à l'entrée du craquage catalytique.

Dans le cadre de la présente invention l'expression craquage catalytique classique englobe les procédés de craquage comprenant au moins une étape de régénération par combustion partielle et ceux comprenant au moins une étape de régénération par combustion totale et/ou ceux comprenant à la fois au moins une étape de combustion partielle et au moins une étape de combustion totale.

Le craquage catalytique est décrit de manière générale dans Ullmans Encyclopedia Of Industrial Chemistry Volume A 18, 1991, pages 61 à 64.

L'étape de craquage catalytique peut avantageusement être précédée par un hydrotraitement. Pour purifier le mélange des impuretés, comme le soufre et l'azote qui n'auraient pas été totalement éliminées lors de l'étape d'extraction, un pré-traitement du mélange par un procédé catalytique en présence d'hydrogène peut être nécessaire afin, par exemple, de protéger les catalyseurs de craquage ou d'améliorer la qualité des produits de craquage. Cette étape peut se faire, par exemple, avec un catalyseur de type NiMo sur alumine dans des conditions bien connues de l'homme du métier.

De préférence, l'étape de craquage est un hydrocraquage.

Dans cette étape d'hydrocraquage au moins une partie du mélange est craquée sur du catalyseur en présence d'hydrogène, dans des conditions bien connues par l'homme du métier, afin de produire après une distillation, au moins une fraction carburant (fraction essence, une fraction kéro-sène, une fraction gazole). On envoie généralement, au moins en partie, cette (ces) fractions carburant aux pools carburants.

Dans le cas d'un hydrocraquage, la fraction résidu obtenue peut être traitée de différente manières. Dans un mode de réalisation, cette fraction résidu peut être envoyée, au moins en partie, dans une section de déparaffinage et d'hydrofinition pour produire des bases huiles. Dans un autre mode de réalisation avec un objectif carburant , cette fraction résidu peut être recyclée, au moins en partie, à l'entrée de l'étape d'hydrocraquage. Dans encore un autre mode de réalisation, cette fraction résidu peut être envoyée, au moins en partie, dans une unité de FCC.

Les conditions opératoires utilisées selon ce mode permettent d'atteindre une conversion par passe en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, voire inférieurs à 370°C, qui est supérieure à 10 % en poids, de manière préférée comprise entre 15 et 95 % en poids.

L'hydrocraquage peut être réalisé à une température allant de 340 à 450 °C, de préférence allant de 340 à 420 °C. La pression peut être, quant à elle, significativement réduite par rapport aux étapes d'hydrocraquage de distillats sous vide de l'art antérieur qui requièrent généralement une pression partielle d'hydrogène élevée.

La pression de l'hydrocraquage peut avantageusement aller de 4 à 20 MPa, de préférence de 4 à 16 MPa. On peut distinguer les pressions faibles ou modérées (4 à 10 MPa) des pressions plus fortes (plus de 10 MPa à 16 MPa).

L'expression hydrocraquage englobe l'hydrocraquage doux dont l'objectif est un prétraitement convertissant une charge provenant d'un FCC, l'hydroraffinage dont l'objectif est la production d'un résidu pour faire des huiles lubrifiantes et des distillats moyens, et l'hydrocraquage classique dont la flexibilité permet soit de produire des distillats moyens, soit conjointement des distillats moyens et un résidu pour faire des huiles lubrifiantes.

Un avantage du procédé de l'invention est de réduire la perte d'activité du ou des catalyseurs utilisés lors de l'étape de craquage et/ou de l'étape de pré-traitement catalytique en réduisant les impuretés qui ont tendance à s'adsorber fortement sur le catalyseur, qui réduisent sa fonction acide craquante et/ou qui sont des précurseurs de coke. Ceci se traduit, dans le cas d'une étape de craquage catalytique, par une consommation en catalyseur frais réduite pour un niveau conversion donnée et, dans le cas d'une étape d'hydrocraquage, par une durée de cycle plus longue.

Un autre avantage du procédé de l'invention est, dans le cas où l'étape de craquage comporte (ou est) un hydrocraquage, de permettre une réduction significative de la pression à laquelle est réalisée l'étape d'hydrocraquage. L'extraction sélective des résines permet, en effet, d'éliminer les composés insaturés qui consomment habituellement une quantité importante de l'hydrogène de l'hydrocraquage. La mise en œuvre du procédé de l'invention permet ainsi de réduire le coût opératoire de l'hydrocraqueur.

Un autre avantage de l'invention est de limiter les effets négatifs des résines et de l'azote, en particulier sur le catalyseur de craquage.

Un autre avantage de l'invention est de limiter les effets négatifs des polyaromatiques sur la stabilité des catalyseurs et la qualité des produits.

Un autre avantage du procédé de l'invention est, dans le cas où l'étape de craquage comporte (ou est) un hydrocraquage, de réduire la taille des équipements utilisés lors de cette hydrocraquage.

Un autre avantage du procédé de l'invention est de permettre une réduction de la taille des équipements utilisés lors de l'étape d'extraction, l'extraction n'étant réalisée que sur une fraction lourde du distillat sous vide.

Pour une meilleure compréhension, un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention est illustré à la Figure 1. Ce mode de réalisation est donné à titre d'exemple et ne présente aucun caractère limitatif. Cette illustration du procédé de l'invention ne comporte pas l'ensemble des composantes nécessaires à sa mise en œuvre. Seuls les éléments nécessaires à la compréhension de l'invention y sont représentés, l'homme du métier étant capable de compléter cette représentation pour mettre en œuvre l'invention.

La charge hydrocarbonée est envoyé par le conduit 1 dans une colonne de distillation sous vide 2. De cette colonne de distillation on soutire une fraction légère par le conduit 3, une fraction lourde par le conduit 4 et un résidu sous vide par le conduit 5.

La fraction lourde soutirée de la colonne 2 est envoyé par le conduit 4 vers des moyens d'extraction liquide 10 avec un solvant. Le solvant est envoyé dans les moyens d'extraction par l'intermédiaire d'un conduit 11. Du solvant peut éventuellement être ajouté par un conduit 12. A la fraction lourde du distillat sous vide une charge extérieure peut être ajoutée par le conduit 13. Cette charge est par exemple un distillat sous vide, tel qu'un distillat sous vide straight-run (de brut), un

distillat sous vide issu d'un procédé de conversion de charges lourdes (cokéfaction, lit bouillonnant H-oil ou T-Star, lit fixe Hyvahl). Ce peut être aussi un extrait aromatique provenant d'une unité d'extraction d'aromatiques.

La fraction purifiée et du solvant issus des moyens d'extraction 10 sont soutirés par le conduit 15 et envoyés vers un dispositif de récupération et de régénération du solvant 16. Le solvant ainsi régénéré est envoyé dans la zone d'extraction par le conduit 11.

Le résidu comportant les résines extraites et du solvant sont soutirés par un conduit 19 et envoyés vers un système de récupération et de régénération du solvant 20. Le solvant ainsi régénéré est envoyé dans la zone d'extraction par un conduit 21 et le conduit 11. Le résidu comportant les résines extraites qui a été débarrassé du solvant est soutiré par le conduit 22.

La fraction purifiée débarrassée du solvant est soutiré, par l'intermédiaire d'un conduit 30. Cette fraction purifiée est mélangée avec la fraction légère du distillat sous vide amenée par le conduit 3. La fraction purifiée et la fraction légère du distillat sous vide sont envoyé en mélange, avec de l'hydrogène alimenté par un conduit 31, dans des moyens d'hydrocraquage 32. L'effluent issu des moyens d'hydrocraquage est évacué par le conduit 33 et envoyé vers des moyens de séparation 34 du gaz et du liquide. Le gaz est évacué par un conduit 35.

Le liquide issu des moyens de séparation 34 est évacué par un conduit 40 vers une colonne de distillation atmosphérique 41. De cette colonne sont soutirés une fraction gazeuse par un conduit 42, une coupe essence par un conduit 43, une coupe kérósène par un conduit 44, une coupe gazole par un conduit 45 et une coupe résidu par un conduit 46.

Ainsi que mentionné précédemment, le résidu peut être

- 1) au moins en partie recyclé en hydrocraquage (à la purge près),
- 2) au moins en partie envoyé dans une unité de craquage catalytique en lit fluide , ou

3) au moins en partie envoyé dans une unité de dewaxing (déparaffinage de préférence catalytique) puis dans une unité d'hydrofinition; un recyclage partiel du résidu vers l'étape d'hydrocraquage étant également envisageable avec les options 2) ou 3).

Exemple 1

Un distillat sous vide a été distillé d'un résidu atmosphérique avec un rendement de 40% en poids. Ce distillat sous vide a les propriétés suivantes:

Propriétés/Coupes	Distillat sous vide
D15/4	0,9414
V à 100°C, cSt	13,8
Azote, ppm	1357
Soufre, % poids	2,92
Analyse par chromatographie liquide, % poids	
Saturés, % poids	37,4
Aromatiques, % poids	52,7
Résines, % poids	9,6
Asphaltènes, % poids	0,0
Perte, % poids	0,3
Distillation simulée, PI	°C
5%poids	333
10%poids	399
50%poids	422
90%poids	494
95%poids	566
PF	582
	619

Ce distillat sous vide est introduit dans un pilote comportant deux réacteurs en séries. Le premier réacteur R1 est rempli avec du catalyseur connu sous la référence HR448 de la société AXENS, catalyseur de pré-traitement de distillat sous vide de type NiMo sur alumine dont l'objectif est de désazoter à de très faibles teneurs le distillat sous vide. Le second réacteur R2 est rempli du catalyseur connu sous la référence HYC642 de la société AXENS, catalyseur zéolithique d'hydrocraquage (zéolite Y sur alumine) permettant de réaliser une conversion de l'ordre de 70% en poids de la fraction 370°C+ du distillat sous vide.

Les conditions opératoires et rendements sont données dans le tableau suivant:

Conditions R1 / HR448 :	
LHSV, h-1	0,75
Pression partielle d'H ₂ , bar	135
Teneur en azote sortie R1, ppm	6
Conditions R2 / HYC642 :	
LHSV, h-1	1,5
Pression partielle d'H ₂ , bar	125
Ratio H ₂ /charge, st l/l	1000
Essence:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	18,4
RON	65
Kérosène:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	25,1
Point de fumée	25
Diesel:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	22,0
Cétane moteur	61
Résidu:	
Rendement par rapport à la charge, % poids	31,5
D15/4	0,845
Consommation d'hydrogène, % poids	2,25

Exemple 2 (selon l'invention)

Le distillat sous vide de l'exemple 1 est distillé sous vide pour obtenir une fraction légère et une fraction lourde correspondant à un point de coupe de 500°C. Les rendements et propriétés du distillat sous vide et des deux fractions sont les suivantes:

Propriétés/Coupes	Distillat sous vide	Fraction légère	Fraction lourde
Rendement poids, %p	100	50,4	49,6
D15/4	0,9414	0,9312	0,9519
V à 100°C, cSt	13,8		27,3
Azote, ppm	1357	950	1747
Soufre, %poids	2,92	2,85	2,99

Analyse par chromatographie liquide, %poids			
Saturés, % poids	37,4	42,9	31,8
Aromatiques, % poids	52,7	50,3	55,2
Résines, % poids	9,6	6,1	12,9
Asphaltènes, % poids	0,0	0,0	0,0
Perte, % poids	0,3	0,7	0,1
Distillation simulée, °C			
PI	333		444
5%poids	399		480
10%poids	422		493
50%poids	494		539
90%poids	566		587
95%poids	582		601
PF	619		658

La fraction lourde est dérésinée par extraction liquide-liquide avec un solvant non polaire paraffinique, le propane. La technologie utilisée est celle couramment utilisée pour réaliser le désasphaltage des résidus sous vide.

40 kilogrammes de la fraction lourde ont été mélangés avec du propane dans un réacteur agité avec un rapport volumique solvant/fraction lourde de 8/1. Le mélange est porté à 90°C et agité pendant 60 minutes. Après cette période, l'agitation est stoppée et le mélange décante pendant 90 minutes pour entraîner la séparation de deux phases. La phase purifiée des résines en haut de la capacité et la phase riche en résines en fond de capacité sont soutirées séparément et traitées pour évaporer le propane.

La phase purifiée des résines et la phase riche en résines après évaporation du propane ont les propriétés suivantes, comparées à celle de la fraction lourde:

Propriétés/Coupes	Fraction lourde du distillat sous vide	Fraction purifiée des résines	Fraction enrichie en résines
Rendement poids, %p	100	84,6	15,4
D15/4	0,9519	0,9470	0,9788
V à 100°C, cSt	27.3		
Azote, ppm	1747	1000	5800
Soufre, %poids	2,99	2,85	3,75

Analyse par chromatographie liquide, %poids			
Saturés, % poids	31,8	37,3	1,5
Aromatiques, % poids	55,2	55,0	57,4
Résines, % poids	12,9	7,7	41,0
Asphaltènes, % poids	0,0	0,0	0,0
Perte, % poids	0,1	0,8	0,1
Distillation simulée, °C			
PI	444	433	427
5%poids	480	471	489
10%poids	493	485	503
50%poids	539	530	552
90%poids	587	582	604
95%poids	601	596	616
PF	658	645	665

On a extrait de la fraction lourde du distillat sous vide 40% en poids des résines contenues dans cette fraction.

La fraction purifiée des résines est ensuite mélangée à la fraction légère du distillat sous vide afin de reconstituer un distillat sous vide large qui sera hydrocraqué.

Le mélange ainsi reconstitué a les propriétés suivantes comparées au distillat sous vide de l'exemple 1:

Propriétés/Coupe	Distillat sous vide de l'exemple 1	Mélange de la fraction légère du distillat sous vide et de la fraction lourde purifiée
Rendement poids, %p	100	92,4
D15/4	0,9414	0,9384
V à 100°C, cSt	13,8	
Azote, ppm	1357	970

Analyse par chromatographie liquide, % poids		
Saturés, % poids	37,4	40,3
Aromatiques, % poids	52,7	52,4
Résines, % poids	9,6	6,8
Asphaltènes, % poids	0,0	0,0
Perte, % poids	0,3	0,5
Distillation simulée, °C		
PI	333	
5%poids	399	
10%poids	422	
50%poids	494	
90%poids	566	
95%poids	582	
PF	619	

Le mélange possède des teneurs en résines et en azote réduites d'environ 30% par rapport au distillat sous vide de l'exemple 1. Cette purification partielle de la charge peut paraître faible, néanmoins elle a l'avantage de nécessiter des équipements d'extraction réduits et d'avoir un impact important sur les conditions opératoires de l'hydrocraquage.

Le mélange ainsi reconstitué est introduit dans le même pilote que dans l'exemple 1 avec le même système catalytique. Pour réaliser la même conversion globale de l'ordre de 70% poids de la fraction 370°C+ du mélange que dans l'exemple 1 il faut établir les conditions opératoires suivantes:

Conditions HR448 : LHSV, h-1 Pression partielle d'H ₂ , bar Teneur en azote sortie réacteur 1, ppm	0,75 105 7
Conditions HYC642 : LHSV, h-1 Pression partielle d'H ₂ , bar Ratio H ₂ /charge, st l/l	1,5 95 780
Essence: Rendement par rapport à la charge, % poids RON	19,0 67

Kérosène:		
Rendement par rapport à la charge, % poids	24,5	
Point de fumée	24	
Diesel:		
Rendement par rapport à la charge, % poids	22,3	
Cétane moteur	60	
Résidu:		
Rendement par rapport à la charge, % poids	30,8	
D15/4	0,848	
Consommation d'hydrogène, % poids	1,95	

Les conditions opératoires de l'exemple 2 sont caractérisées par rapport à l'exemple 1 par une pression partielle d'hydrogène plus faible de 30 bars, toutes choses égales par ailleurs. La structure de rendement est identique à l'exemple 1 ainsi que la qualité des produits mais associés à une consommation en hydrogène réduite de 13%.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée dont au moins 80% des composés ont un point d'ébullition supérieur ou égal à 340°C, procédé dans lequel :
 - a) on envoie la charge dans une étape de fractionnement lors de laquelle on récupère :
 - au moins une fraction lourde comportant au moins 90% en poids de composés bouillant au-dessus de 450°C et au-dessous de 700°C,
 - et au moins une fraction légère bouillant en-dessous de la (les) fraction(s) lourde(s),
 - un résidu bouillant en-dessus de la (les) fraction(s) lourde(s),
 - b) on envoie au moins une partie de la fraction lourde dans une étape d'extraction lors de laquelle on extrait au moins une partie des résines contenues dans ladite fraction lourde et on récupère une fraction purifiée,
 - c) on réalise un mélange comportant au moins une partie de la fraction purifiée obtenu à l'étape d'extraction et au moins une fraction légère obtenue à l'étape de fractionnement, et
 - d) on envoie le mélange ainsi obtenu dans une étape de craquage.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la teneur en résines dans la fraction 340°C-700°C de la charge est compris entre 3 et 15 % en poids.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel la fraction lourde issue de la première étape de fractionnement comporte une teneur en résines supérieure à 5 % en poids.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on extrait au moins 20 % en poids des résines contenues dans la fraction lourde.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'extraction des résines de la fraction lourde permet d'obtenir une fraction purifiée ayant une teneur en composés polyaromatiques comportant jusqu'à 5 cycles inférieure à 2 % en poids.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'extraction des résines de la fraction lourde permet d'obtenir une fraction purifiée ayant une teneur en azote qui est réduite d'au moins 20 % en poids par rapport à la fraction lourde introduite dans l'étape d'extraction.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape d'extraction est réalisée dans une colonne d'extraction, à l'aide de propane, sous les conditions opératoires suivantes :

- un taux de solvant compris entre 2/1 et 12/1,
- une température de la tête d'extracteur comprise entre 55 et 95 °C,
- une température du fond d'extracteur comprise entre 30 et 80 °C,
- une pression de l'extracteur comprise entre 300 et 400 MPa, et
- un nombre d'étages théoriques compris entre 2 et 5.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape de craquage est un hydrocraquage.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel une fraction résidu est obtenue de l'étape d'hydrocraquage et est envoyée, au moins en partie, dans une section de déparaffinage et d'hydrofinition pour faire des bases huiles.

10. Procédé selon les revendications 1 à 8, dans lequel une fraction résidu est obtenue de l'étape d'hydrocraquage et est envoyée, au moins en partie, dans une unité de FCC.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, dans lequel une fraction résidu est obtenue de l'étape d'hydrocraquage et est recyclée, au moins en partie, vers l'étape d'hydrocraquage.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape de craquage est un craquage catalytique en lit fluidisé (FCC).

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'étape FCC est précédée d'une étape d'hydrotraitement.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge est choisi parmi un résidu de distillation directe, un résidu d'un procédé de conversion, un résidu de cokéfaction, un résidu d'un procédé d'hydroconversion en lit fixe, un résidu d'un procédé de conversion en lit bouillonnant, ou l'un quelconque de leur mélange.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel une charge externe est ajoutée à la fraction lourde entrant dans l'étape d'extraction, ladite charge étant un distillat sous vide ou un extrait aromatique.

.

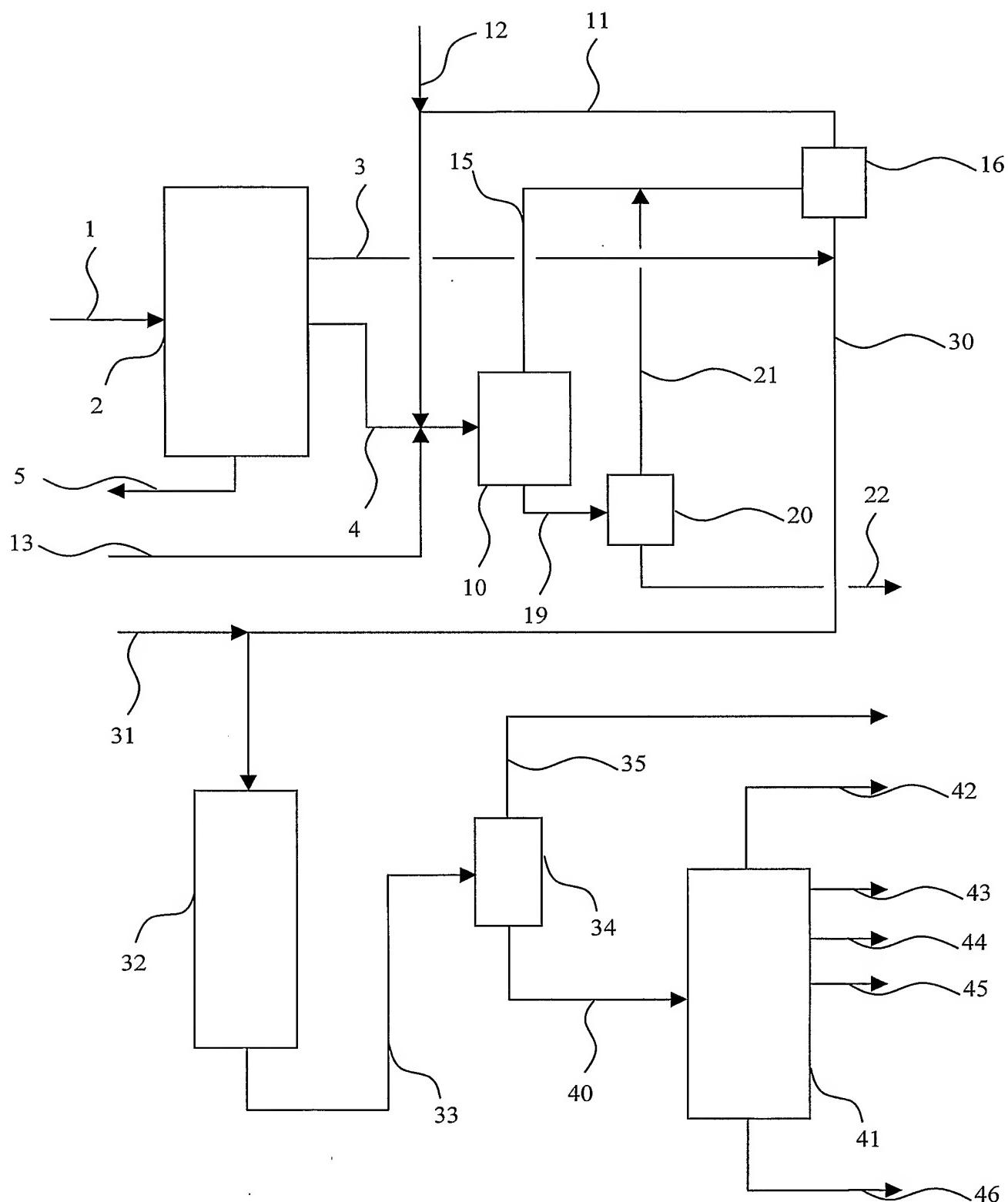


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G67/04 C10G47/00 B01J23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 454 023 A (LUTZ IRVIN H) 12 June 1984 (1984-06-12) column 5, paragraph 14 – column 6, line 30	1-15
A	US 2 914 457 A (BEAVON DAVID K) 24 November 1959 (1959-11-24) cited in the application the whole document	1-15
A	EP 0 697 455 A (SHELL INT RESEARCH) 21 February 1996 (1996-02-21) the whole document	1-15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 May 2005

Date of mailing of the international search report

20/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cagnoli, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/003210

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 4454023	A 12-06-1984	CA 1210358	A1	26-08-1986	
		DE 3476419	D1	02-03-1989	
		EP 0121376	A2	10-10-1984	
		JP 1842915	C	12-05-1994	
		JP 5052350	B	05-08-1993	
		JP 59179695	A	12-10-1984	
		MX 163737	B	17-06-1992	
US 2914457	A 24-11-1959	NONE			
EP 0697455	A 21-02-1996	EP 0697455	A2	21-02-1996	
		CA 2154313	A1	23-01-1996	
		CN 1116231	A ,C	07-02-1996	
		DE 69522769	D1	25-10-2001	
		DE 69522769	T2	04-07-2002	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/003210

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C10G67/04 C10G47/00 B01J23/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C10G B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 454 023 A (LUTZ IRVIN H) 12 juin 1984 (1984-06-12) colonne 5, alinéa 14 – colonne 6, ligne 30 -----	1-15
A	US 2 914 457 A (BEAVON DAVID K) 24 novembre 1959 (1959-11-24) cité dans la demande Le document en entier -----	1-15
A	EP 0 697 455 A (SHELL INT RESEARCH) 21 février 1996 (1996-02-21) Le document en entier -----	1-15



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 3 mai 2005	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/05/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Cagnoli, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003210

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4454023	A 12-06-1984	CA 1210358 A1 DE 3476419 D1 EP 0121376 A2 JP 1842915 C JP 5052350 B JP 59179695 A MX 163737 B	26-08-1986 02-03-1989 10-10-1984 12-05-1994 05-08-1993 12-10-1984 17-06-1992
US 2914457	A 24-11-1959	AUCUN	
EP 0697455	A 21-02-1996	EP 0697455 A2 CA 2154313 A1 CN 1116231 A ,C DE 69522769 D1 DE 69522769 T2	21-02-1996 23-01-1996 07-02-1996 25-10-2001 04-07-2002